

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01D 53/94

B01J 23/63



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01123389.3

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1230241C

[22] 申请日 2001.6.24 [21] 申请号 01123389.3

[30] 优先权

[32] 2000.6.29 [33] JP [31] 196220/00

[32] 2001.5.16 [33] JP [31] 145823/01

[71] 专利权人 玛志达株式会社

地址 日本广岛县安芸郡府

[72] 发明人 冈本谦治 山田启司 三好诚治

高见明秀 山本研一 住田弘裕

审查员 马彩霞

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

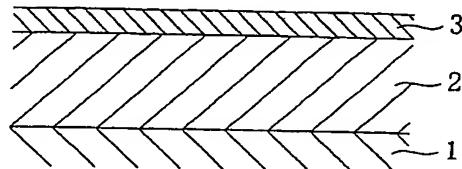
代理人 陈剑华

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 15 页

[54] 发明名称 排气净化用催化剂及排气净化装置

[57] 摘要

本发明涉及含有在排气氧浓度高的氧过剩气氛时吸收排气中 NO<sub>x</sub> 并通过在给定温度范围降低排气氧浓度释放出所吸收的 NO<sub>x</sub> 的 NO<sub>x</sub> 吸收材料、贵金属的排气净化用催化剂，该催化剂进一步含有在给定温度范围内氧释放量比其它温度范围高的氧吸藏材料。由此，提高排气氧浓度高的氧过剩气氛下的 NO<sub>x</sub> 吸收材料的 NO<sub>x</sub> 吸收性能，即贫 NO<sub>x</sub> 净化率。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种排气净化用催化剂，它含有加载在蜂窝状载体上的NO<sub>x</sub>吸收材料、贵金属和氧吸藏材料，所述NO<sub>x</sub>吸收材料在排气中的氧浓度高的5 氧过剩气氛时吸收排气中的NO<sub>x</sub>、而在排气中的氧浓度在给定的温度范围内出现下降时释放所吸收的NO<sub>x</sub>，  
其特征在于，  
上述给定温度为350—450℃，  
上述氧吸藏材料包含在上述给定温度范围内的氧释放量比在其它温10 度范围内的氧释放量高的Ce-Pr复合氧化物，  
上述NO<sub>x</sub>吸收材料的至少一部分加载在上述氧吸藏材料上。

2. 根据权利要求1记载的排气净化用催化剂，其特征在于，所述氧吸藏材料是Ce—Pr复合氧化物、Ce-Zr复合氧化物或与Ce-Zr-Sr复合氧化物的混合物。

15 3. 根据权利要求1或2记载的排气净化用催化剂，其特征在于，所述氧吸藏材料在所述载体每升中的量为15～300g。

4. 根据权利要求1记载的排气净化用催化剂，其特征在于，所述NO<sub>x</sub>吸收材料为Ba、K、Sr和Mg中的至少一种，放置在交替反复氧浓度相对高的第1阶段和氧浓度相对低的第2阶段的排气中。

20 5. 发动机排气通路中配置的排气净化用催化剂，其特征在于，它含有在上述发动机排气的氧浓度高时吸收排气中的NO<sub>x</sub>、在上述氧浓度低时释放所吸收的NO<sub>x</sub>的NO<sub>x</sub>吸收材料、贵金属和提高上述NO<sub>x</sub>吸收材料离子化电位的氧吸藏材料，  
上述NO<sub>x</sub>吸收材料的至少一部分加载在上述氧吸藏材料上。

25 6. 一种排气净化装置，其特征在于，该净化装置具备排气净化用催化剂和氧浓度控制手段，  
所述排气净化用催化剂含有排气中的氧浓度高时吸收该排气中的NO<sub>x</sub>并在上述氧浓度低时释放出所吸收的NO<sub>x</sub>的NO<sub>x</sub>吸收材料、贵金属和作为氧吸藏材料的Ce-Pr复合氧化物，上述NO<sub>x</sub>吸收材料的至少一部分加30 载在上述Ce-Pr复合氧化物上，  
所述氧浓度控制手段用来改变上述排气中的氧浓度，使上述排气中

的氧浓度升高、上述NOx吸收材料吸收上述NOx的第1阶段和上述氧浓度下降、上述NOx吸收材料释放出NOx的第2阶段交替反复，并使第2阶段比第1阶段短。

### 排气净化用催化剂及排气净化装置

5 本发明涉及排气净化用催化剂及排气净化装置。

用于净化发动机排出气体的催化剂已知的有所谓贫NO<sub>x</sub>净化催化剂，即在排气的氧浓度高的氧过剩气氛（贫燃烧运转时）中，将排气中的NO<sub>x</sub>吸收在Ba等NO<sub>x</sub>吸收材料上，再通过降低排气的氧浓度（理论空燃比或者富燃烧运转时）将所吸收的NO<sub>x</sub>释放出来，转移到贵金属上，使其与排气中的还原气体（HC、CO或者H<sub>2</sub>）发生反应，还原净化成N<sub>2</sub>，同时，也将该还原气体即HC和CO氧化净化。

而在这种贫NO<sub>x</sub>净化催化剂中，已知还可含有可改变氧化数并进行氧的储存和释放的氧吸藏材料。这种氧吸藏材料主要可用作用于将排气中大量含有的NO氧化成容易吸附在NO<sub>x</sub>吸收材料上的NO<sub>2</sub>的氧供给源。

15 作为这种氧吸藏材料，在特开平9—928号公报中公开了CeO<sub>2</sub>和Ce—Zr复合氧化物。

特开平9—313939号公报涉及控制空燃比使其在理论空燃比（A/F=14.7）的±1.0以下范围（A/F=13.7～15.7）内反复倒置的发动机，该公报记载了作为该排气净化用的所谓三元催化剂，作为催化剂成份的Pd、作为助催化剂的氧化20 钷和Ce—Pr复合氧化物负载在蜂窝状载体上通过氧化铈和Ce—Pr复合氧化物提高高温下Pd作为催化剂的活性。

本发明的主题是通过改善贫NO<sub>x</sub>净化催化剂中的氧吸藏材料，提高在排气氧浓度高的氧过剩气氛中NO<sub>x</sub>吸收材料的NO<sub>x</sub>吸收性能，即，在提高贫NO<sub>x</sub>净化率的同时，提高整个排气净化性能。

25 为此，本发明着眼于排气氧浓度高的氧过剩气氛的NO<sub>x</sub>净化率和排气氧浓度降低时的HC净化率具有的比例关系，催化剂成份中含有在给定温度范围内排气的氧浓度降低时发挥高氧释放性能的氧吸藏材料，以促进HC的氧化（部分氧化）反应。

本发明发现如果提高NO<sub>x</sub>吸收材料的离子化电位就可提高其NO<sub>x</sub>吸收性30 能。

具体地说，本发明涉及排气净化用催化剂，该催化剂含有NO<sub>x</sub>吸收材料和贵金属，所说的NO<sub>x</sub>吸收材料在是排气氧浓度高的氧过剩气氛时吸收排气中的NO<sub>x</sub>，另一方面，通过在给定温度范围内降低排气的氧浓度，释放所吸收的NO<sub>x</sub>，其特征在于还含有在上述给定温度范围中的氧释放量大于其它温度范围内的氧释放量的氧吸藏材料。

如果具有上述构成，给定温度范围下的排气氧浓度降低时的HC净化率良好，同时，排气氧浓度高的氧过剩气氛中的NO<sub>x</sub>净化率也良好，整体的排气净化性能极为优良。其理由还不一定明确，但是可认为是因为在给定温度范围内降低排气的氧浓度，就会发现NO<sub>x</sub>吸收材料的NO<sub>x</sub>释放作用增大，同时，氧吸藏材料的氧释放性能增大。

即，如果给定温度范围内排气氧浓度降低，氧吸藏材料将所吸藏的氧以活性提高的活性氧形式活性释放，该活性氧使排气中的HC部分氧化，处于不稳定的状态，即被活化，因此，该部分被氧化的HC与从NO<sub>x</sub>吸收材料释放出的NO<sub>x</sub>发生氧化还原反应，进行上述一连串的反应。由此，一方面HC净化率提高，另一方面，NO<sub>x</sub>吸收材料通过消耗所吸收的NO<sub>x</sub>恢复NO<sub>x</sub>吸收能。由此可推测，排气氧浓度高的氧过剩气氛中的NO<sub>x</sub>净化率（贫NO<sub>x</sub>净化率）增大，其结果，整体排气净化性能提高。

这里所说的给定温度范围是指象理论空燃比燃烧运行时或者富燃烧运转时那样，排气氧浓度降低时（氧浓度2%以下，优选0.5%以下），NO<sub>x</sub>吸收材料释放出NO<sub>x</sub>的温度范围，对于汽油发动机，通常300～500℃的温度范围是合适的。

如果要采用氧释放量最大的温度在上述给定温度范围内的氧吸藏材料，可最大限度的活用这种氧吸藏材料所具有的氧释放能力，通过上述作用，更有效地发挥上述作用。

氧吸藏材料如果采用300～500℃的温度范围内释放活性氧的Ce—Pr氧化物（含有Ce离子和Pr离子的氧化物），特别是Ce—Pr复合氧化物（含有Ce离子和Pr离子的复合氧化物），可进一步提高贫NO<sub>x</sub>净化率。

在将氧吸藏材料负载在载体上时，通过使相对于1升载体含有15～300g氧吸藏材料，可进一步提高贫NO<sub>x</sub>净化率。即，当该负载量少于每1升载体15g时，从氧吸藏材料释放出的氧量减少，因此，难以获得所需的效果。另一方面，该负载量多于每1升载体300g时，催化剂整个的体积过度增大，催化剂难以制造。

上述NO<sub>x</sub>吸收材料的至少一部分优选负载在上述氧吸藏材料上。即，氧吸藏材料如上所述通过所释放出的氧使排气中的HC具有活性，如果NO<sub>x</sub>吸收材料负载在氧吸藏材料上，该氧吸藏材料上处于活性状态的HC和从NO<sub>x</sub>释放材料释放出的NO<sub>x</sub>容易发生反应，有利于NO<sub>x</sub>的还原和HC的氧化。

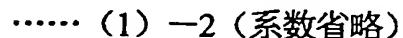
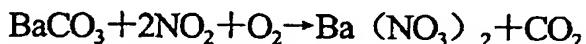
5 作为本发明的更具体的构成，可举出含有在排气氧浓度比较高（4%以上）的第1阶段（1~5分钟）和排气氧浓度比较低（2%以下）的第2阶段（1~10秒）交替反复的排气中配置的Ba、K、Sr和Mg中的至少一种的NO<sub>x</sub>吸收材料和贵金属，并进一步含有Ce—Pr复合氧化物的排气净化用催化剂。

本发明涉及排气净化用催化剂，该催化剂配置在发动机的排气通路中，含  
10 有该发动机排气氧浓度高时吸收该排气中的NO<sub>x</sub>、同时将该吸收NO<sub>x</sub>在上述氧浓度低时释放出的NO<sub>x</sub>吸收材料和贵金属，其特征在于还含有提高上述NO<sub>x</sub>吸收材料的离子化电位的氧吸藏材料。

即，所谓氧吸藏材料提高NO<sub>x</sub>吸收材料的离子化电位是指该NO<sub>x</sub>吸收材料  
15 处于丢掉电子所需能量(用于成为阳离子所需的能量)高的状态。换言之，NO<sub>x</sub>吸收材料的电子被吸引到氧吸藏材料一方，比该NO<sub>x</sub>吸收材料单独存在时处于更强的正电荷状态。作为NO<sub>x</sub>吸收材料例如采用碳酸钡时，是指Ba电荷为正的程度高。

但是，NO<sub>x</sub>吸收材料吸收排气中NO的机理可认为是如下所示的。以碳酸钡为例进行说明。

20 机理（1）（依次反应）

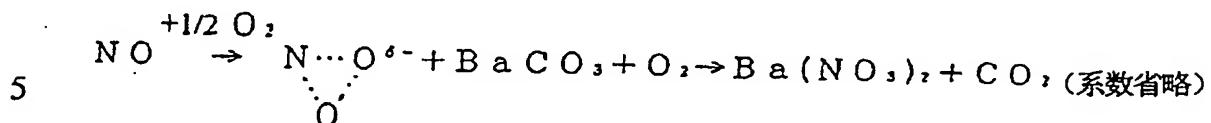


即，机理（1）是在贵金属上发生上述（1）-1反应，生成的NO<sub>2</sub>通过上述  
25 （1）-2反应被吸收在NO<sub>x</sub>吸收材料上。因此，氧吸藏材料容易发生式（1）-1或（1）-2的反应，然后，在排气中的NO吸收在NO<sub>x</sub>吸收材料的温度范围内，NO<sub>x</sub>比NO的存在比例高（在该温度范围内NO<sub>2</sub>可稳定存在），通过该机理，可得到NO吸收的优选条件。

但是，本发明者发现，即使在上述条件不成立的情况下，在氧吸藏材料提  
30 高NO<sub>x</sub>吸收材料的离子化电位时，NO<sub>x</sub>吸收性提高，NO<sub>x</sub>净化率增大。因此，

有必要考虑与上述机理(1)不同的NO吸收机理。即下面的机理(2)。

机理(2) (反应中间体的溢出)



即，这就是所谓在贵金属上生成反应中间体 $\text{NO}_2^{\cdot-}$ ，其在 $\text{NO}_x$ 吸收材料上移动(溢出)并被吸收。

根据该机理(2)， $\text{NO}_x$ 吸收材料吸引贵金属上带负电荷的上述反应中间体  
10 (寿命短的中间体)的作用成为有效进行反应的条件。这样，提高 $\text{NO}_x$ 吸收材料的离子化电位的该氧吸藏材料，与单独存在该 $\text{NO}_x$ 吸收材料的情况相比，带有强正电荷，因此，上述反应中间体从贵金属上被吸引到该 $\text{NO}_x$ 吸收材料上，容易发生溢出。因此， $\text{NO}_x$ 吸收材料的NO吸收性提高， $\text{NO}_x$ 净化率提高。

这时，优选 $\text{NO}_x$ 吸收材料的至少一部分被负载在提高 $\text{NO}_x$ 吸收材料的离子  
15 化电位的上述氧吸藏材料上。由此，该氧吸藏材料可有效地起到使其所负载的  
 $\text{NO}_x$ 吸收材料作为带有强正电荷的催化剂成份的作用。作为这种氧吸藏材料，  
含有Ce离子和Pr离子的氧化物是有效的，特别优选Ce—Pr复合氧化物。

作为如上所述机理(2)发挥作用的排气净化装置的具体构成，可举出具备：  
含有排气氧浓度高时吸收该排气中的 $\text{NO}_x$ 、上述氧浓度低时释放所吸收的 $\text{NO}_x$   
20 的 $\text{NO}_x$ 吸收材料、贵金属和提高该 $\text{NO}_x$ 吸收材料的离子化电位的氧吸藏材料的  
排气净化用催化剂以及，上述排气氧浓度升高、上述 $\text{NO}_x$ 吸收材料吸收上述 $\text{NO}_x$   
的第1阶段和该氧浓度降低、从该 $\text{NO}_x$ 吸收材料释放 $\text{NO}_x$ 的第2阶段交替反复，  
并且该第2阶段比第1阶段短，以这种方式改变上述排气的氧浓度的氧浓度控制  
手段。

25 除了上述Pr—Zr复合氧化物之外，采用与Pr同样具有+III和+IV的氧化状态的Tb的Tb—Zr氧化物或者Tb—Zr复合氧化物也具有与Pr—Zr复合氧化物同样的作用。

如上述所说明的，根据本发明， $\text{NO}_x$ 吸收材料含有在释放 $\text{NO}_x$ 的给定温度  
范围下氧释放能力具有给定程度以上的氧吸藏材料，因此，通过所释放出的氧  
30 将HC部分氧化，这部分被氧化的HC和从 $\text{NO}_x$ 吸收材料释放出的 $\text{NO}_x$ 之间可发

生氧化还原反应,在HC净化率提高的同时, NO<sub>x</sub>吸收材料的NO<sub>x</sub>吸收能力恢复, 空燃比贫NO<sub>x</sub>的净化好, 整体上可使排气净化性能极为优良。

根据本发明,由于含有提高NO<sub>x</sub>吸收材料离子化电位的氧吸藏材料, 因此, NO<sub>x</sub>吸收性能提高, 对贫空燃比时的NO<sub>x</sub>净化有利。

5 图1是表示本发明实施方案的催化剂C的层结构的截面图。

图2是表示使用本发明实施方案的催化剂C的发动机排气净化装置的框图。

图3是表示评价试验1中贫NO<sub>x</sub>净化率和富HC净化率之间关系的曲线图。

图4是表示评价试验2中各复合氧化物的温度和CO<sub>2</sub>量的关系的曲线图。

10 图5是表示评价试验2中实施例1~4催化剂的贫NO<sub>x</sub>净化率和富HC净化率的曲线图。

图6是表示评价试验2中各新鲜复合氧化物和热处理后复合氧化物的比表面积的曲线图。

图7是表示在富空燃比的模拟排气流动状态下催化剂表面的氧化还原反应的状态的说明图。

15 图8是表示评价试验3中实施例5~11催化剂转换为贫后60秒后的贫NO<sub>x</sub>净化率的曲线图。

图9是表示评价试验3中实施例5~11催化剂转换为贫后130秒后的贫NO<sub>x</sub>净化率的曲线图。

20 图10是表示氧吸藏材料采用Ce—Pr复合氧化物的催化剂和采用Ce—Zr复合氧化物的催化剂的贫NO<sub>x</sub>净化率以及NO→NO<sub>2</sub>转化率(评价试验4的结果)的曲线图。

图11是表示氧吸藏材料采用Ce—Pr复合氧化物的催化剂和采用Ce—Zr复合氧化物的催化剂的贫NO<sub>x</sub>净化率和NO<sub>2</sub>净化率(评价试验5的结果)的曲线图。

图12是表示NO和NO<sub>2</sub>存在比例的温度特性(评价试验6的结果)的曲线图。

25 图13是表示氧吸藏材料采用Ce—Pr复合氧化物的催化剂和采用Ce—Zr复合氧化物的催化剂的贫NO<sub>x</sub>净化率的温度特性(评价试验7的结果)的曲线图。

图14是表示比较在Ce—Pr复合氧化物上负载BaCO<sub>3</sub>的Ba/Ce-Pr和在Ce-Pr复合氧化物上负载BaCO<sub>3</sub>的Ba/Ce—Zr的Ba原子的离子化电位(评价试验8的结果)的曲线图。

30 图15是表示氧吸藏材料采用Ce—Pr复合氧化物的催化剂(同图(A))和

采用Ce—Zr复合氧化物的催化剂（同图（B））根据机理（2）的NO<sub>x</sub>吸收模型的图。

图16是表示氧吸藏材料采用Ce—Pr复合氧化物的催化剂和采用Ce—Zr复合氧化物的催化剂的NO吸收容量的温度特性（评价试验9的结果）的曲线图。

5 下面根据附图对本发明进行详细地说明。

（催化剂的构成）

图1表示本发明实施方案所涉及的排气净化用催化剂C的构成。催化剂C具备例如由耐热性优良的负载材料堇青石构成的整体蜂窝状载体1，在该载体1上，

在载体1的表面（孔壁面）上层状形成距表面近的内侧催化剂层2和在其上的处

10 于远离载体1表面的外侧的外侧催化剂层3。

内侧催化剂层2具有第1贵金属（例如Pt、Rh）、NO<sub>x</sub>吸收材料（例如Ba、K、Mg、Sr）、负载第1贵金属和NO<sub>x</sub>吸收材料的第1母材以及结合该母材粉末并保持在载体1上的粘合剂。第1母材是氧化铝和作为氧吸藏材料的Ce—Pr复合氧化物的混合物。另外，每升载体含有Ce—Pr复合氧化物15～300g。

15 外侧催化剂层3具有第2贵金属（例如Pt、Rh）、NO<sub>x</sub>吸收材料（例如Ba、K、Mg、Sr）、负载第2贵金属和NO<sub>x</sub>吸收材料的第2母材以及结合该母材粉末并保持在载体上的粘合剂。第2母材是沸石。

另外，催化剂层2、3中各自的杂质在1%以下。

（催化剂C的制法）

20 催化剂C的基本制法如下。

首先，将第1母材（氧化铝和Ce—Pr复合氧化物的混合物）、粘合剂和水混合制成浆料，将该浆料洗涂在整块载体上，通过进行干燥和烧结，形成内侧涂层。这时，制备第1母材，使内侧涂层所含的Ce—Pr复合氧化物每升载体为15～300g。

25 接着，采用干固法等在第2母材（沸石）上负载第2贵金属，由此形成催化剂粉。接着，将该催化剂粉、粘合剂和水混合制成浆料，将该浆料洗涂在形成内侧涂层的整块载体上，进行干燥和烧结，在该内侧涂层上形成外侧涂层。

然后，制备第1贵金属(Pt、Rh)溶液和构成NO<sub>x</sub>吸收材料(Ba、K、Sr、Mg)的各溶液的混合溶液。将内侧涂层和外侧涂层同时浸渍在该混合溶液中，进行

30 干燥和烧结。

如上所述，内侧涂层在内侧催化剂层上形成，外侧涂层在外侧催化剂层上形成，制成双层涂层的催化剂C。

(催化剂C的使用方案)

例如图2所示，催化剂C设置在用于排出车辆用稀混合气发动机4的排气的  
 5 排气管路5中。其设置部位在车辆上安装的发动机的下侧。催化剂C也可以设置  
 在排气集合管的正下流部位。该催化剂C在贫燃烧运转时将排气中所含的NO<sub>x</sub>  
 吸收在NO<sub>x</sub>吸收材料(Ba、K、Sr、Mg)上，接着在接近理论空燃比或者空气  
 过剩率 $\lambda \leq 1$ 的燃烧运转(下面称之为富燃烧运转)时从NO<sub>x</sub>吸收材料释放出的  
 NO<sub>x</sub>和HC、CO或者H<sub>2</sub>发生反应，与三元催化剂同样净化排气。即催化剂C具有  
 10 贫NO<sub>x</sub>净化作用。

贫燃烧运转时排气的氧浓度例如为4~5%到20%，空燃比为A/F=16~22  
 或者A/F=18~50。另一方面，富燃烧运转时排气的氧浓度在2.0%以下，或者  
 0.5%以下。

15 催化剂C具有如上所述贫NO<sub>x</sub>净化作用，但是，如果贫燃烧运转长时间持  
 续，催化剂C的NO<sub>x</sub>吸收量处于饱和状态，会导致NO<sub>x</sub>净化性能降低。因此，本  
 实施方案具备交替反复高氧浓度状态和低氧浓度状态的氧浓度控制手段(控制  
 发动机空燃比的手段)，该手段可使第1阶段进行上述贫燃烧运转并提高排气氧  
 浓度，比第1阶段短的第2阶段进行上述富燃烧运转并相对降低该氧浓度，以促  
 进NO<sub>x</sub>适当释放。

20 上述氧浓度控制手段的第1方案是所谓推测催化剂C的NO<sub>x</sub>吸收量，改变排  
 气的氧浓度。即，根据最后进行NO<sub>x</sub>释放控制后的行走距离和这期间消耗的燃  
 料总量等推测催化剂C中的NO<sub>x</sub>吸收量，判断该推测的NO<sub>x</sub>吸收量是否在预先设  
 定的给定值以上(NO<sub>x</sub>吸收是否处于过剩状态)。换言之，评定上述第1阶段的  
 经过。这样，当NO<sub>x</sub>吸收量在该给定值以上时，通过增加供给到发动机的燃料  
 25 的量，使上述富燃烧运转进行1~10秒(第2阶段)，释放出NO<sub>x</sub>吸收材料所吸  
 收的NO<sub>x</sub>。

另外，氧浓度控制手段的第2方案是在发动机正常运转时，周期性反复进行  
 上述贫燃烧运转的第1阶段和进行上述富燃烧运转的第2阶段。这时，可设定例  
 如第1阶段进行1~5分钟，第2阶段进行1~10秒。

30 通过在发动机常规运转时进行贫燃烧运转，在加速运转时进行富燃烧运转

也可以释放出NO<sub>x</sub>吸收材料所吸收的NO<sub>x</sub>。

#### (作用效果)

采用以上说明的催化剂C，由于内侧催化剂层含有作为氧吸藏材料的Ce—Pr复合氧化物，富燃烧运转时HC净化率良好，同时，贫燃烧运转时NO<sub>x</sub>净化率也5 良好，整体上排气净化性能极为优良。这可认为是由于一般在富燃烧运转时，即排气的氧浓度降低，在从NO<sub>x</sub>吸收材料释放NO<sub>x</sub>的作用增大的300～500℃温度范围，Ce—Pr复合氧化物活泼地释放出活性氧。

即，如果在300～500℃的温度范围内排气的氧浓度降低，会顺利进行下面一连串的反应，即氧吸藏材料Ce—Pr复合氧化物以活性氧的形式活泼地释放出10 吸藏的氧，HC被该活性氧部分氧化，并处于不稳定的状态被活化，该部分氧化的HC与从NO<sub>x</sub>吸收材料(Ba等)释放出的NO<sub>x</sub>发生氧化还原反应。这样，HC净化率提高，另一方面，NO<sub>x</sub>吸收材料通过消耗所吸收的NO<sub>x</sub>恢复了NO<sub>x</sub>吸收能力。因此，可推测排气氧浓度高的氧过剩气氛中NO<sub>x</sub>净化率(贫NO<sub>x</sub>净化率)被提高，结果，整体上提高了排气性能。

15 以上是从NO<sub>x</sub>吸收材料释放NO<sub>x</sub>时Ce—Pr复合氧化物的作用效果，该Ce—Pr复合氧化物在NO<sub>x</sub>吸收材料吸收NO<sub>x</sub>时有助于吸收。

如上所述，作为排气中的NO被吸收在NO<sub>x</sub>吸收材料上的机理，可被认为是在贵金属上发生上述(1)～1式的反应，所生成的NO<sub>2</sub>通过上述(1)～2式的反应吸收在NO<sub>x</sub>吸收材料上的机理(1)(依次反应)，和如上述(2)在贵金属20 上生成反应中间体NO<sub>2</sub><sup>6-</sup>，其在NO<sub>x</sub>吸收材料上移动(溢出)并被吸收的机理(2)(反应中间体的溢出)。

与此不同，Ce—Pr复合氧化物具有提高NO<sub>x</sub>吸收材料的离子化电位的作用，因此与该NO<sub>x</sub>吸收材料单独存在时相比处于强正电荷的状态。因此，上述(2)式的反应中间体NO<sub>2</sub><sup>6-</sup>从贵金属上被吸引到该NO<sub>x</sub>吸收材料上，容易溢25 出，NO<sub>x</sub>吸收材料的NO<sub>x</sub>吸收性提高，贫NO<sub>x</sub>净化率提高。

另外，Ce—Pr复合氧化物相对于1升载体含有15～300g，因此，上述作用可有效发生，可得到足够的贫NO<sub>x</sub>净化性能。

#### (其它实施方案)

在上述实施方案中，将催化剂C制成具有内侧催化剂层和外侧催化剂层的30 双层涂层催化剂，但也可以在载体上形成单一催化剂层的单涂层催化剂。这种

单涂层催化剂可通过下面的方法制备，即将母材（氧化铝、Ce—Pr复合氧化物的混合物）、粘合剂和水混合，制成浆料，将该浆料洗涤在整块载体上，进行干燥和烧结形成涂层，接着制备贵金属溶液和NO<sub>x</sub>吸收材料的各溶液的混合溶液，将涂层浸渍在该混合溶液中，进行干燥和烧结。

5 在上述实施方案中，虽假定是汽油发动机，但催化剂C也适用于柴油发动机。那么，这时也可以进行下面的NO<sub>x</sub>释放控制，即在判断NO<sub>x</sub>吸收材料的NO<sub>x</sub>吸收量是否在给定值以上时，在压缩冲程上死点附近进行主燃料喷射，然后，在膨胀冲程或者排气冲程中进行后燃料喷射，由此增加排气中的HC量，促进从NO<sub>x</sub>吸收材料释放NO<sub>x</sub>。

10 下面根据具体例阐述上述作用效果，

（评价试验1）

通过试验对贫NO<sub>x</sub>净化率和富HC净化率的关系进行研究。

〈供试验用的催化剂〉

将Pt等贵金属、Ba等NO<sub>x</sub>吸收材料和CeO<sub>2</sub>、Ce—Zr等复合氧化物等氧吸藏  
15 材料混合，制成6种不同的贫NO<sub>x</sub>净化用催化剂。

〈评价方法〉

—贫NO<sub>x</sub>净化率的测定—

对各催化剂在大气气氛下和900℃下进行24小时的加热处理。

然后，将各催化剂放入固定床流通式反应评价装置中，通入贫空燃比的模  
20 拟排气（排气组成A）60秒，接着，将气体组成换成富空燃比的模拟排气（排  
气组成B），通入该气体60秒，反复进行5个这样的循环后，将气体组成换成贫  
空燃比（气体组成A），测定从切换时计60秒的NO<sub>x</sub>净化率（贫NO<sub>x</sub>净化率）。  
催化剂温度和模拟排气温度为350℃，气体组成如表1所示，空间速度SV为2500  
0h<sup>-1</sup>。

表1

	ガス組成A	ガス組成B
	リーンA/F=22)	リッチ(A/F=14.5)
HC(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	1333ppm	1333ppm
NO	260ppm	260ppm
CO	0.16%	0.16%
CO <sub>2</sub>	9.75%	9.75%
H <sub>2</sub>	650ppm	650ppm
O <sub>2</sub>	7%	0.5%
N <sub>2</sub>	残	残

### 一富HC净化率的测定—

对各催化剂在大气气氛下和900℃下进行24个小时的加热处理。

接着，将各催化剂放入固定床流通式反应评价装置，通入60秒贫空燃比的  
 5 模拟排气（气体组成A），接着，将气体组成转换成富空燃比的模拟排气（气  
 体组成B），通入该排气60秒，反复进行这样的循环5次。测定这5次循环的富空  
 燃比的模拟排气(气体组成B)60秒的HC净化率（富HC净化率）。催化剂温度、  
 模拟排气温度和空间速度各条件与贫NO<sub>x</sub>净化率的测定方法相同。并且，气体  
 组成如表1所示。

### 10 <結果>

以各催化剂的贫NO<sub>x</sub>净化率为横轴，以富HC净化率为纵轴，划出曲线。如  
 图3所示。

由该图可见贫NO<sub>x</sub>净化率和富HC净化率的比例关系。即，其指示了通过提  
 高富HC净化率可提高贫NO<sub>x</sub>净化率。

### 15 (評価試験2)

评价对各种氧吸藏材料的氧释放性能、比表面积和贫NO<sub>x</sub>净化率和富NO<sub>x</sub>  
 净化率的影响。

#### <供試験の催化剂>

#### —実施例1—

20 通过以下的方法制备实施例1的催化剂。

内侧涂层的形成

称量并混合 $\gamma$ 一氧化铝和作为氧吸藏材料的Ce—Zr复合氧化物（质量组成比为 $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2=74:26$ ）和氧化铝粘合剂，使 $\gamma$ 一氧化铝负载量（负载量为负载在后述整块载体上时每1升载体的干重。以下相同）为150g/L，Ce—Zr复合氧化物负载量为150g/L，氧化铝粘合剂负载量为30g/L，通过往其中加入离子交换水5 制成浆料。在该浆料中浸渍堇青石制整块载体，提升，吹去多余的浆料，通过这种方法，在载体上洗涤浆料。接着，将其在150°C的温度下干燥1个小时，在5 40°C的温度下烧结2个小时，由此形成内侧涂层。干燥条件和烧结条件与如下说明的“干燥”和“烧结”同样。

#### 外侧涂层的形成

10 称量并混合二硝基二胺铂硝酸盐的水溶液和硝酸铑的水溶液，使Pt负载量为0.5g/l，Rh负载量为0.006g/L，将其与MFI型沸石（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$ ）合并，通过蒸发干燥法进行蒸发烧固，进一步通过施以干燥和烧结，制成Pt—Rh/MFI催化剂粉末。该催化剂粉末中合计的Pt和Rh的量以重量百分比计为2.5%。

接着，称量并混合上述Pt—Rh/MFI催化剂粉末和氧化铝粘合剂，使催化剂15 粉末的负载量为20g/L，粘合剂的负载量为4g/L，往其中加入离子交换水，制成浆料。将该浆料洗涤在形成内侧涂层的载体上，通过进行干燥和烧结形成外侧涂层。

#### 浸渍工序

称量并混合二硝基二胺铂硝酸盐水溶液、醋酸铑水溶液、醋酸钡水溶液、20 醋酸钾水溶液、醋酸锶水溶液和醋酸镁水溶液，以使Pt负载量为3g/L、Rh负载量为0.1g/L、Ba负载量为30 g/L、K负载量为6 g/L、Sr负载量为10 g/L，Mg负载量为10 g/L，制成混合溶液。

接着，在该混合溶液中浸渍载体的内侧和外侧涂层，进行干燥和烧结。得到的催化剂的杂质不到1%。这一点与下面描述的其它例子的催化剂也25 一样。

#### —实施例2—

除了内侧涂层采用Ce—Zr—Sr复合氧化物（重量组成比为 $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2:\text{SrO}=73.3:25.7:1$ ）作为氧吸藏材料之外，采用与实施例1相同的条件和方法制备实施例2的催化剂。

#### 30 —实施例3—

除了内侧涂层采用Ce—Pr复合氧化物（重量组成比为 $\text{CeO}_2:\text{Pr}_6\text{O}_{11}=90:10$ ）作为氧吸藏材料之外，采用与例1相同的条件和方法制备实施例3的催化剂。

#### —实施例4—

除了内侧涂层采用将实施例2采用的Ce—Zr—Sr复合氧化物和实施例3采用的Ce—Pr复合氧化物以Ce—Zr—Sr:Ce—Pr的重量比为1:5混合的混合物之外，采用与实施例1同样的条件和方法，制备实施例4的催化剂。

#### 〈评价方法〉

##### —氧释放性能—

对实施例1～4的催化剂所使用的各复合氧化物（氧吸藏材料）在大气气氛下在900℃进行24小时的加热处理。

然后，将各复合氧化物在 $\text{O}_2$ 和He的混合气体中升温，然后进行冷却预处理，再在CO和He的混合气体中升温，测定各温度下的 $\text{CO}_2$ 量。 $\text{CO}_2$ 量的增加部分是从复合氧化物释放出来的氧引起的，由该 $\text{CO}_2$ 量可以知道复合氧化物的氧释放性能。

##### 15 —贫NO<sub>x</sub>净化率和富HC净化率—

对实施例1～4的各催化剂通过与评价试验1相同的方法测定贫NO<sub>x</sub>净化率和富HC净化率。

##### —热处理前后的催化剂比表面积—

对实施例1～4的催化剂所使用的各复合氧化物（氧吸藏材料）测定新鲜的和在900℃的大气气氛下加热处理24个小时后的产物分别测定比表面积。

#### 〈结果〉

各复合氧化物的温度和 $\text{CO}_2$ 量的关系在图4表示，各催化剂的贫NO<sub>x</sub>净化率和富HC净化率在图5表示，各新鲜的复合氧化物和热处理后的复合氧化物的比表面积分别在图6表示。

根据图4，Ce—Zr复合氧化物（实施例1）在350～550℃的宽范围内具有 $\text{CO}_2$ 量（氧释放量）高的范围，在520～530℃具有最大值。Ce—Zr—Sr复合氧化物（实施例2）在400～700℃宽范围内具有 $\text{CO}_2$ 量高的区域，在480～490℃和约600℃两处具有最大值。Ce—Pr复合氧化物（实施例3）在350～450℃的范围内具有 $\text{CO}_2$ 量高的区域，在约400℃具有最大值，该值比其它任意一个最大值或者30 极大值都高。Ce—Zr—Sr复合氧化物和Ce—Pr复合氧化物的混合物（实施例4）

在350~450°C的范围内具有CO<sub>2</sub>量高的区域，在410~420°C具有最大值。由此，对于氧释放性能，就区分为没有Pr成分的（实施例1、2）和含有Pr成分的（实施例3、4）两类，前者在相对高温的区域（450~600°C）氧释放性优良，后者在相对低温的区域（350~450°C）具有优良的氧释放性。因此，在排气的一般

5 温度区域中，实施例3和4的氧释放性优良。

根据图5，按照实施例1、2、4、3的顺序贫NO<sub>x</sub>净化率增高，富HC净化率大致具有同样的倾向，这就证明了所谓贫NO<sub>x</sub>净化率和富HC净化率成比例关系这一评价试验1的结果。而且，实施例3和4具有比实施例1和2更高的贫NO<sub>x</sub>净化率和富HC净化率，由此可见具有图4所示的与氧释放性能的关系。进而，如果

10 对比实施例2和4，作为复合氧化物具有Ce—Pr复合氧化物的实施例4中，贫NO<sub>x</sub>净化率和富HC净化率都高，即使复合氧化物的一部分采用Ce—Pr复合氧化物，也可发挥其特性。

根据图6，对于新鲜的复合氧化物，Ce—Zr复合氧化物（实施例1）与其它复合氧化物（实施例2~4）相比，具有两倍以上的比表面积。而且，Ce—Zr—Sr复合氧化物（实施例2）、Ce—Pr复合氧化物（实施例3）、Ce—Zr—Sr复合氧化物和Ce—Pr复合氧化物的混合物（实施例4）具有大致相同程度的比表面积。热处理的复合氧化物，Ce—Zr复合氧化物（实施例1）具有与新鲜复合氧化物相比大大降低的最高比表面积。而Ce—Zr—Sr复合氧化物（实施例2）、Ce—Zr—Sr复合氧化物和Ce—Pr复合氧化物的混合物（实施例4）、Ce—Pr复合氧化物

20 （实施例3）按照顺序比表面积变小。由此可知，实施例3即使在热处理之后，也具有高贫NO<sub>x</sub>净化率，这并不是由于比表面积大，即，不是由于作为氧吸藏材料的复合氧化物的耐热性优良。

以以上结果为基础进行研究，通入富空燃比的模拟排气（排气组成B）时，被氧吸藏材料即复合氧化物吸藏的氧作为活性氧被释放出来，HC被该活性氧部分氧化并处于不稳定状态被活化，这部分被氧化的HC与从NO<sub>x</sub>吸收材料释放出的NO<sub>x</sub>发生氧化还原反应，消耗了NO<sub>x</sub>吸收材料所吸收的NO<sub>x</sub>，达到NO<sub>x</sub>吸收材料再生的目的，这样，如果要通入贫空燃比的模拟排气（气体组成A），可考虑NO<sub>x</sub>吸收材料重新吸收NO<sub>x</sub>并进行净化这一机理。如图5所示，如果比较实施例1和实施例3来考虑的话，在催化剂温度350°C下，与实施例1相比，实施例3的复合氧化物（氧吸藏材料）的活性氧释放性能高，图7（a）和（b）的粗箭头

所示，实施例3基于上述机理NO<sub>x</sub>的还原净化是活泼的，NO<sub>x</sub>吸收材料(Ba)的NO<sub>x</sub>吸收能力的再生是优良的，因此，贫NO<sub>x</sub>净化率也是实施例3比实施例1具有更高的结果。而且，图7的BaCO<sub>3</sub>是从Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>释放出NO<sub>2</sub>，其与CO<sub>2</sub>发生置换反应生成的，因此，[-HC]是指部分氧化的HC。

### 5 (评价试验3)

评价Ce—Pr复合氧化物的量对贫NO<sub>x</sub>净化率的影响。

#### 〈试验用催化剂〉

##### 一实施例5—

通过以下的方法制备实施例5的催化剂。

### 10 内侧涂层的形成

称量并混合γ—氧化铝和作为氧吸藏材料的Ce—Zr复合氧化物(重量组成比CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=74:26)和氧化铝粘合剂，使γ—氧化铝负载量为150g/L，复合氧化物负载量为150g/L，氧化铝粘合剂负载量为30g/L，往其中加入离子交换水制成浆料。在该浆料中浸渍堇青石制整块载体，提升，吹去多余的浆料，通过以上方法在载体上洗涂浆料。接着，通过对对其进行干燥和烧结，形成内侧涂层。

### 15 外层涂层的形成

称量并混合二硝基二胺铂硝酸盐的水溶液和硝酸铑的水溶液，使Pt负载量为0.5 g/L，Rh负载量为0.006 g/L，将其与MFI型沸石(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=80)混合，通过蒸发干燥法进行蒸发烧固，进一步通过干燥和烧结，制成Pt—Rh/MFI催化剂粉末。该催化剂粉末中合计的Pt和Rh的量以重量百分比计为约2.5%。

接着，称量并混合该Pt—Rh/MFI催化剂粉末和氧化铝粘合剂，使催化剂粉末的负载量为20 g/L，粘合剂的负载量为4 g/L，通过往其中加入离子交换水制成浆料。将这种浆料洗涂在已形成内侧涂层的载体上，对其进行干燥和烧结，形成外侧涂层。

### 25 浸渍工序

称量并混合二硝基二胺铂硝酸盐水溶液、醋酸铑水溶液、醋酸钡水溶液，使Pt负载量为6 g/L，Rh负载量为0.1 g/L，Ba负载量为30 g/L，制成混合溶液。

接着，将该混合溶液浸渍在载体的内侧和外层涂层上，进行干燥和烧结。

得到的催化剂的杂质含量不足1%。这也与下面描述的其它实施例的催化剂

### 30 相同。

—实施例6—

除了内侧涂层采用将实施例5所采用的Ce—Zr复合氧化物和Ce—Pr复合氧化物（重量组成比 $\text{CeO}_2:\text{Pr}_6\text{O}_{11}=90:10$ ）以重量比 $\text{Ce-Zr}:\text{Ce-Pr}=142.5:7.5$ 的比例混合的混合物作为氧吸藏材料之外，通过其它与实施例5相同的条件和方法制备实施例6的催化剂。

—实施例7—

除了内侧涂层采用将Ce—Zr复合氧化物和Ce—Pr复合氧化物以重量比 $\text{Ce-Zr}:\text{Ce-Pr}=135:15$ 的比例混合的混合物作为氧吸藏材料之外，通过其它与实施例6相同的条件和方法制备实施例7的催化剂。

10      —实施例8—

除了内侧涂层采用将Ce—Zr复合氧化物和Ce—Pr复合氧化物以重量比 $\text{Ce-Zr}:\text{Ce-Pr}=120:30$ 的比例混合的混合物作为氧吸藏材料之外，通过其它与实施例6相同的条件和方法制备实施例8的催化剂。

—实施例9—

15      除了内侧涂层采用将Ce—Zr复合氧化物和Ce—Pr复合氧化物以重量比 $\text{Ce-Zr}:\text{Ce-Pr}=97.5:52.5$ 的比例混合的混合物作为氧吸藏材料之外，通过其它与实施例6相同的条件和方法制备实施例9的催化剂。

—实施例10—

20      除了内侧涂层采用将Ce—Zr复合氧化物和Ce—Pr复合氧化物以重量比 $\text{Ce-Zr}:\text{Ce-Pr}=75:75$ 的比例混合的混合物作为氧吸藏材料之外，通过其它与实施例6相同的条件和方法制备实施例10的催化剂。

—实施例11—

25      除了内侧涂层采用Ce—Pr复合氧化物（重量组成比 $\text{CeO}_2:\text{Pr}_6\text{O}_{11}=90:10$ ）作为氧吸藏材料之外，通过其它与实施例5相同的条件和方法制备实施例11的催化剂。

〈评价方法〉

对实施例5～11的各催化剂通过与评价试验1同样的方法测定贫NO<sub>x</sub>净化率。但是，在本评价试验3中，还测定向贫转换后130秒时的贫NO<sub>x</sub>净化率。

〈结果〉

30      对各实施例的催化剂进行贫转换后60秒的贫NO<sub>x</sub>净化率在图8表示，贫转换

后130秒的贫NO<sub>x</sub>净化率在图9表示。

根据图8和9，与仅由Ce—Zr复合氧化物构成氧吸藏材料的实施例5相比，混合Ce—Pr复合氧化物的实施例6~10和仅由Ce—Pr复合氧化物构成的实施例11的贫NO<sub>x</sub>净化率高。其证明了复合氧化物即使一部分采用Ce—Pr复合氧化物也5 可达到提高贫NO<sub>x</sub>净化率的目的这一评价试验2中实施例2和实施例4的结果。

根据图8，每1升载体含有15g以上Ce—Pr复合氧化物的实施例7~11具有85%以上的高贫NO<sub>x</sub>净化率。根据图9，贫NO<sub>x</sub>净化率与图8相比整个降低，与实施例5和6相比，实施例7~11高。因此，为了得到更高的贫NO<sub>x</sub>净化率，可以使每1升载体含有15g以上的Ce—Pr复合氧化物。

#### 10 [对NO吸收机理的讨论]

从NO吸收机理方面对作为氧吸藏材料的Ce—Pr复合氧化物对贫—NO<sub>x</sub>净化率的影响进行讨论。即,讨论Ce-Pr复合氧化物在前面说明的NO吸收机理(1)（依次反应）和机理（2）（反应中间体的溢出）中怎样起作用。

#### （评价试验4）

15 对氧吸藏材料采用Ce—Pr复合氧化物的催化剂和采用Ce—Zr复合氧化物的催化剂比较贫NO<sub>x</sub>净化率和NO→NO<sub>2</sub>转化率。

#### 〈试验用催化剂〉

##### —Ce—Pr催化剂的制备—

##### 涂层的形成

20 称量并混合γ—氧化铝和作为氧吸藏材料的Ce—Zr复合氧化物（重量组成比CeO<sub>2</sub>:Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>=90:10）和氧化铝粘合剂，使γ—氧化铝负载量为150g/L，复合氧化物负载量为150g/L，氧化铝粘合剂负载量为30g/L，往其中加入离子交换水制成浆料。在该浆料中浸渍堇青石制整块载体，提升，吹去多余的浆料，通过以上方法在载体上洗涂浆料。接着，通过对对其进行干燥和烧结,形成内侧涂层。

#### 25 浸渍工序

称量并混合二硝基二胺铂硝酸盐水溶液、醋酸铑水溶液、醋酸钡水溶液、醋酸钾水溶液、醋酸锶水溶液和醋酸镁水溶液，使Pt负载量为6 g/L，Rh负载量为0.1 g/L，Ba负载量为30 g/L，K负载量为6 g/L，Sr负载量为10 g/L，Mg负载量为10 g/L制成混合溶液。将该混合溶液浸渍在载体的上述涂层上，将其进行

30 干燥和烧结，得到Ce—Pr催化剂（1）。

制备除了没有负载NO<sub>x</sub>吸收材料(Ba、K、Sr、Mg)之外其它与上述Ce—Pr催化剂(1)具有同样构成的Ce—Pr催化剂(2)。

#### —Ce—Zr催化剂的制备—

除了氧吸藏材料采用Ce—Zr复合氧化物(重量组成比为CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=74:26)之外，通过与上述Ce—Pr催化剂(1)、(2)相同的条件和方法制备含有NO<sub>x</sub>吸收材料的Ce—Zr催化剂(1)和不含有NO<sub>x</sub>吸收材料的Ce—Zr催化剂(2)

#### 〈评价方法〉

对上述Ce—Pr催化剂(1)和Ce—Zr催化剂(1)采用与评价试验1同样的方法测定贫NO<sub>x</sub>净化率。而且，对上述Ce—Pr催化剂(2)和Ce—Zr催化剂(2)进行在900℃的大气气氛中达到24小时加热处理，然后，放入固定床流通式反应评价装置，通入NO气体，测定向NO<sub>2</sub>的转化率。催化剂温度和模拟排气温度为350℃，空间速度SV为25000h<sup>-1</sup>。

#### 〈结果〉

结果在图10表示。在同一图中，“Ce—Pr”表示Ce—Pr催化剂(1)和(2)，“Ce—Zr”表示Ce—Zr催化剂(1)和(2)。根据同图所示，尽管就贫NO<sub>x</sub>净化率而言，氧吸藏材料采用Ce—Pr复合氧化物的催化剂与采用Ce—Zr复合氧化物的催化剂相比高，但NO→NO<sub>2</sub>转化率则相反，采用Ce—Pr复合氧化物的催化剂比采用Ce—Zr的复合氧化物低。

由此可见，氧吸藏材料采用Ce—Pr复合氧化物时，贫NO<sub>x</sub>净化率高是因为(1)—1式的NO→NO<sub>2</sub>转化反应容易进行。因此，对于采用Ce—Pr复合氧化物的催化剂来说，作为NO吸收机理，不仅必须考虑上述(1)(依次反应)，而且，还要考虑除此之外的机理；即机理(2)(反应中间体的溢出)。

#### 〈评价试验5〉

对氧吸藏材料采用Ce—Pr复合氧化物的Ce—Pr催化剂(1)和采用Ce—Zr复合氧化物的Ce—Zr催化剂(1)在大气气氛下在900℃加热处理24个小时，然后，放入固定床流通式反应评价装置，通入NO<sub>2</sub>，测定NO<sub>2</sub>净化率(NO<sub>2</sub>吸收率)。催化剂温度和模拟排气温度为350℃，空间速度SV为25000h<sup>-1</sup>。

将结果与评价试验4的贫NO<sub>x</sub>净化率测定结果同时在图11表示。在同一图中，“Ce—Pr”表示Ce—Pr催化剂(1)，“Ce—Zr”表示Ce—Zr催化剂(1)。这与图13和图16相同。

根据图11，就 $\text{NO}_2$ 净化率而言，采用Ce—Pr复合氧化物的催化剂比采用Ce—Zr复合氧化物的催化剂低。这可从氧吸藏材料采用Ce—Pr复合氧化物时贫 $\text{NO}_x$ 净化率高的(1) — 2式 $\text{NO}_2$ 吸收反应不容易进行可知。因此，从 $\text{NO}_2$ 净化率的结果也可以看出：对于采用Ce—Pr复合氧化物的催化剂来说， $\text{NO}$ 吸收机理不仅  
5 考虑上述(1)(依次反应)，还必须考虑其它的机理，即机理(2)(反应中间体的溢出)。

#### (评价试验6)

研究 $\text{NO}$ 和 $\text{NO}_2$ 的存在比例怎样受到温度的影响。即，将 $\text{NO}_2$ (100%)气体通入评价装置，在没有催化剂的条件下，分别将气体通路的温度分别设定为250  
10 °C、350°C、450°C，对暴露于上述各温度下的该气体测定其 $\text{NO}_2$ 浓度和 $\text{NO}$ 浓度，求出 $\text{NO}$ 相当于 $\text{NO}_x$ ( $\text{NO}_2 + \text{NO}$ )浓度的比。

结果在图12表示。在低温侧， $\text{NO}_2$ 的存在比例高，但是，如果升高温度，特别是超过350°C， $\text{NO}$ 的存在比例升高。由此可见，在高温侧难以发生根据机理(1)的 $\text{NO}_x$ 吸收，换言之，对根据机理(2)的 $\text{NO}_x$ 吸收有利。  
15

#### (评价试验7)

对氧吸藏材料采用Ce—Pr复合氧化物的Ce—Pr催化剂(1)和采用Ce—Zr复合氧化物的Ce—Zr催化剂(1)采用与评价试验1同样的方法，测定仅改变各种温度的贫 $\text{NO}_x$ 净化率。

结果在图13表示。根据同一图，在超过300°C的高温侧，采用Ce—Pr复合氧化物的Ce—Pr催化剂(1)比采用Ce—Zr复合氧化物的Ce—Zr催化剂(1)的 $\text{NO}_x$ 净化率高。  
20

上述评价试验4~7的结果可认为采用Ce—Pr复合氧化物的Ce—Pr催化剂(1)在 $\text{NO}$ 吸收方面与机理(1)有关，但也暗示与除此之外的吸收机理(机理(2))有关。  
25

#### (评价试验8)

在 $\text{NO}$ 吸收机理(2)中，存在反应中间体 $\text{NO}_2^{6-}$ 向 $\text{NO}_x$ 吸收材料溢出的问题。因此，研究了氧吸藏材料Ce—Pr复合氧化物和Ce—Zr复合氧化物对作为 $\text{NO}_x$ 吸收材料的Ba(碳酸钡的构成原子Ba)的离子化电位有影响。

即，制备在Ce—Pr复合氧化物上负载 $\text{BaCO}_3$ 的Ba/Ce—Pr和在Ce—Zr复合氧化物上负载 $\text{BaCO}_3$ 的Ba/Ce—Zr，采用XPS(X射线电子分光法)研究各自的Ba  
30

原子的离子化电位。所使用的设备是PHI社的ESCA5600Ci，结果，以单独BaCO<sub>3</sub>时Ba原子的离子化电位为基准值0eV，在图14表示。

根据同一图，Ba/Ce-Zr中的强度峰值与基准值大致一致，Ba/Ce-Pr中峰值仅为+0.2eV，在“阳性+”侧。也就是说，在Ce-Pr复合氧化物上负载BaCO<sub>3</sub>时，Ba原子的离子化电位增高。这意味着Ba原子处于正电荷的程度升高。  
5

因此，如图15中粗箭头表示溢出的难易程度那样，在Ba/Ce-Pr(同图(A))中，与Ba/Ce-Pr(同图(B))相比，Ba的正电荷高，反应中间体NO<sub>2</sub><sup>+</sup>比在贵金属(PM)上更容易在NO<sub>x</sub>吸收材料Ba上溢出，即氧吸藏材料采用Ce-Pr复合氧化物时，根据机理(2)容易发生NO吸收。

#### 10 (评价试验9)

对氧吸藏材料采用Ce-Pr复合氧化物的Ce-Pr催化剂(2)和采用Ce-Zr复合氧化物的Ce-Zr催化剂(2)分别研究NO吸收容量的温度特性。结果在图16表示。如同图所示，在350~450°C，前者氧吸藏材料采用Ce-Pr复合氧化物的Ce-Pr催化剂(2)比后者的NO吸收容量大。因此，该结果也证明了在氧吸藏材料采用Ce-Pr复合氧化物时不仅是根据机理(1)的NO吸收，就连根据机理(2)的NO吸收也发挥很强的作用。  
15

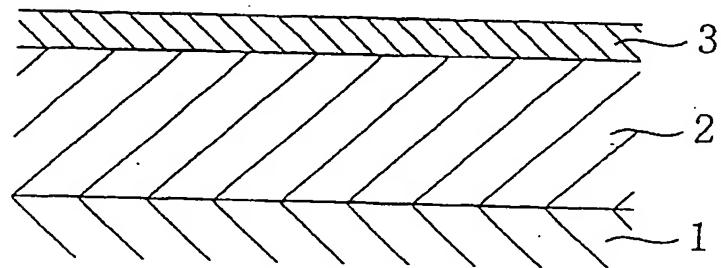


图 1

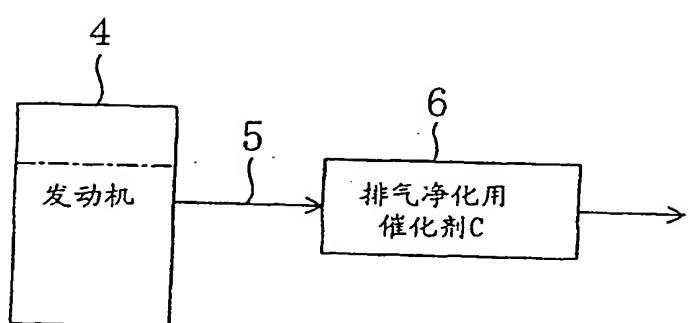


图 2

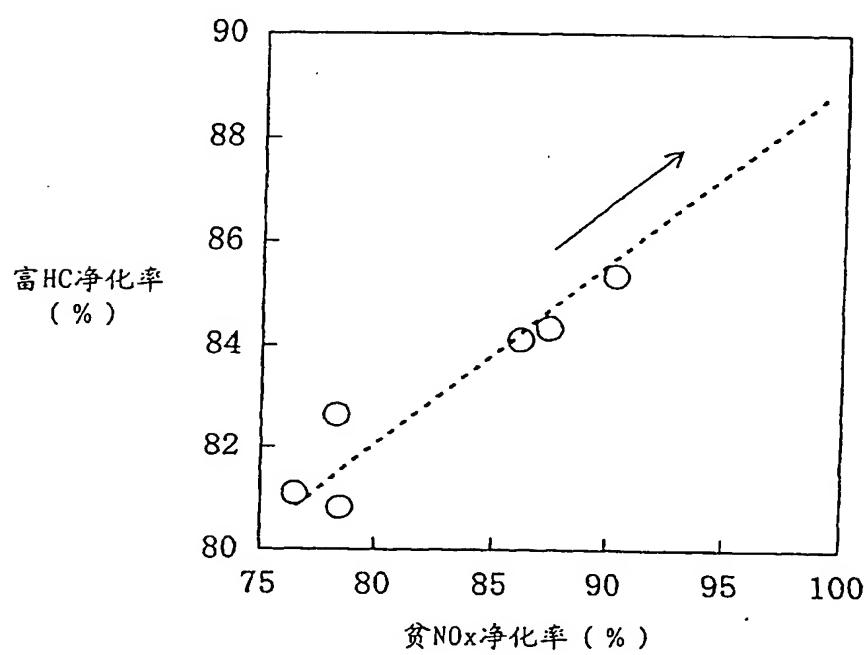


图 3

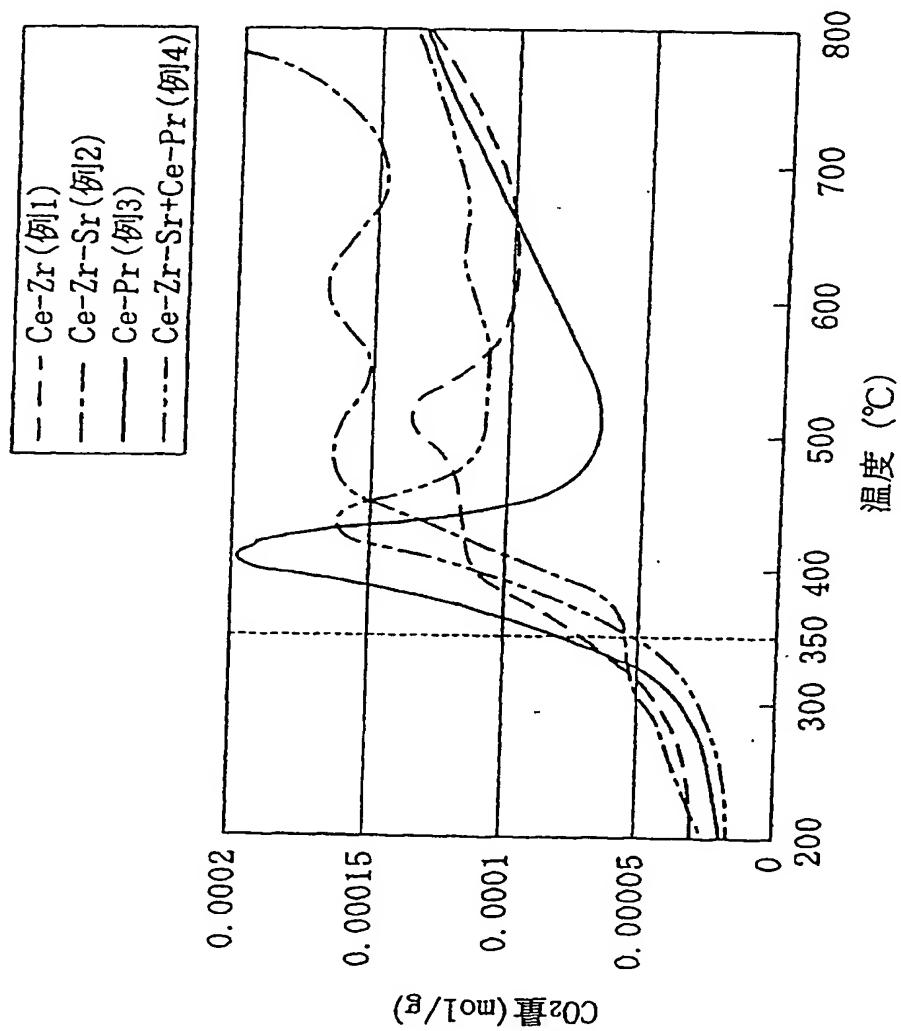


图 4

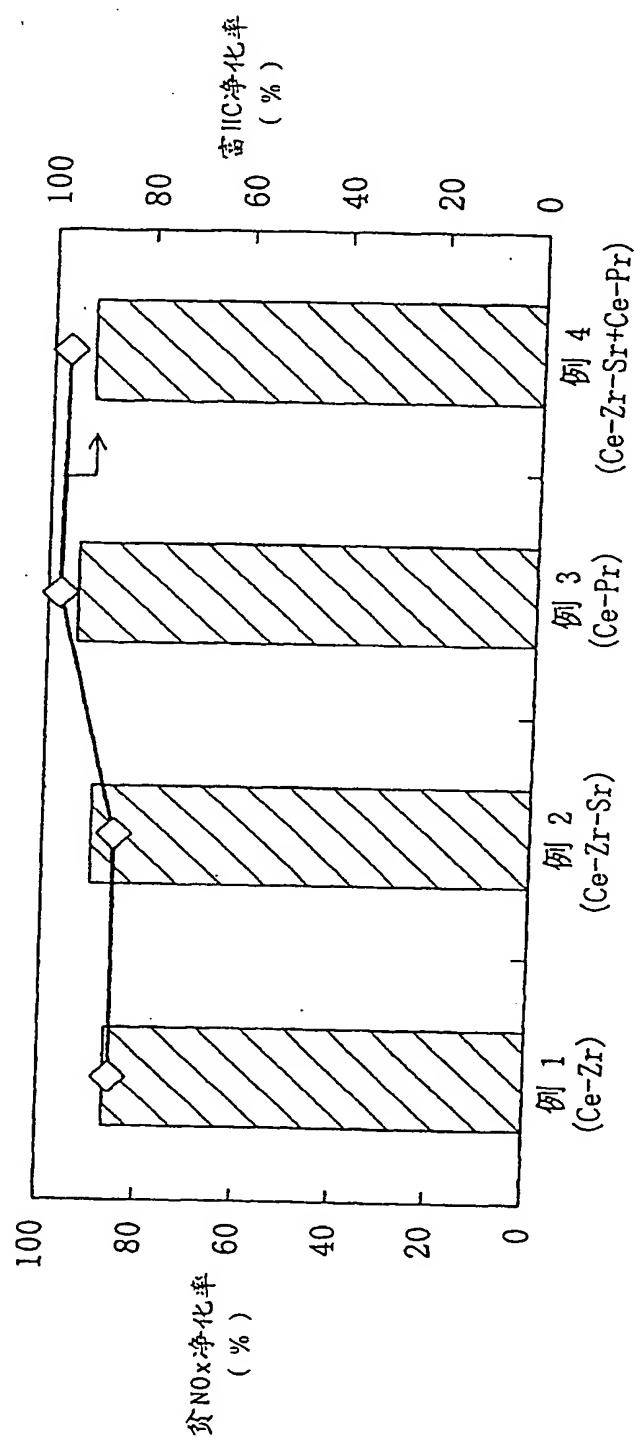
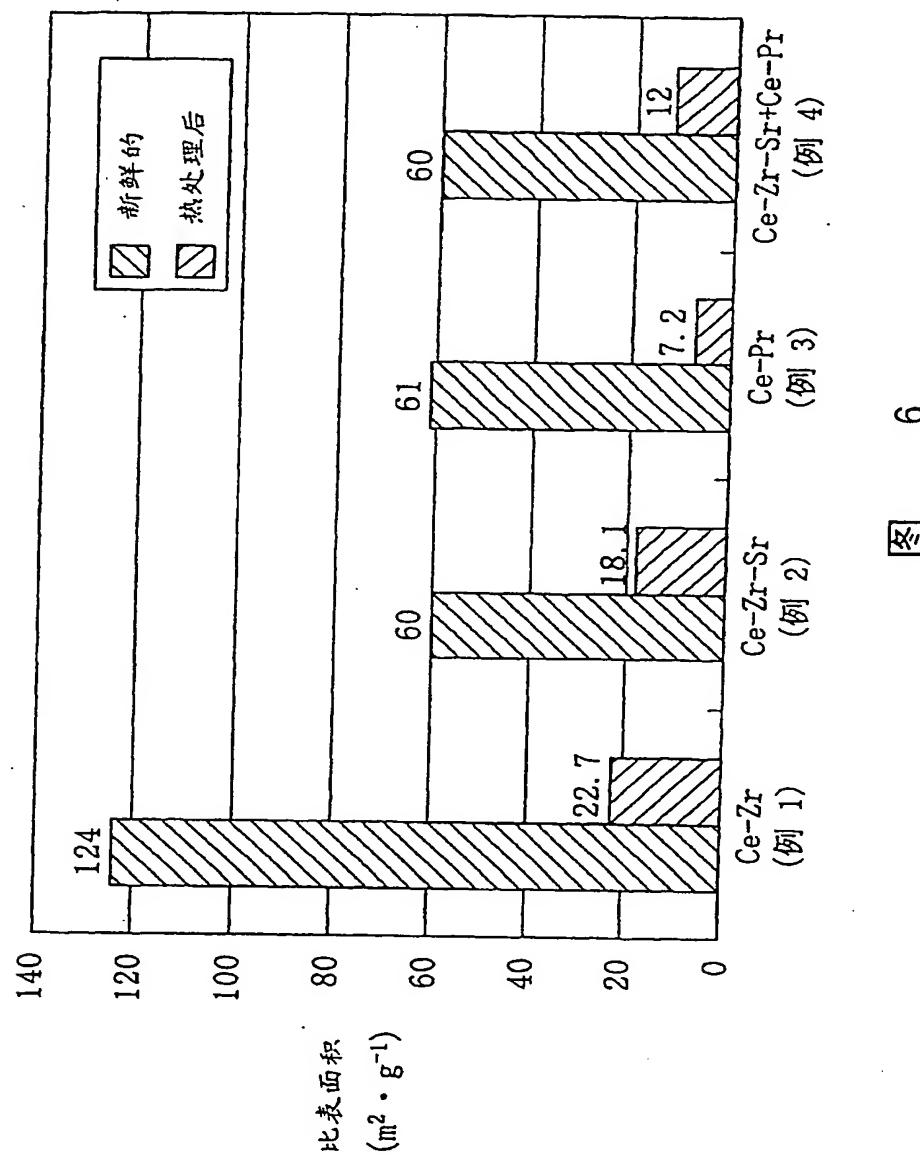
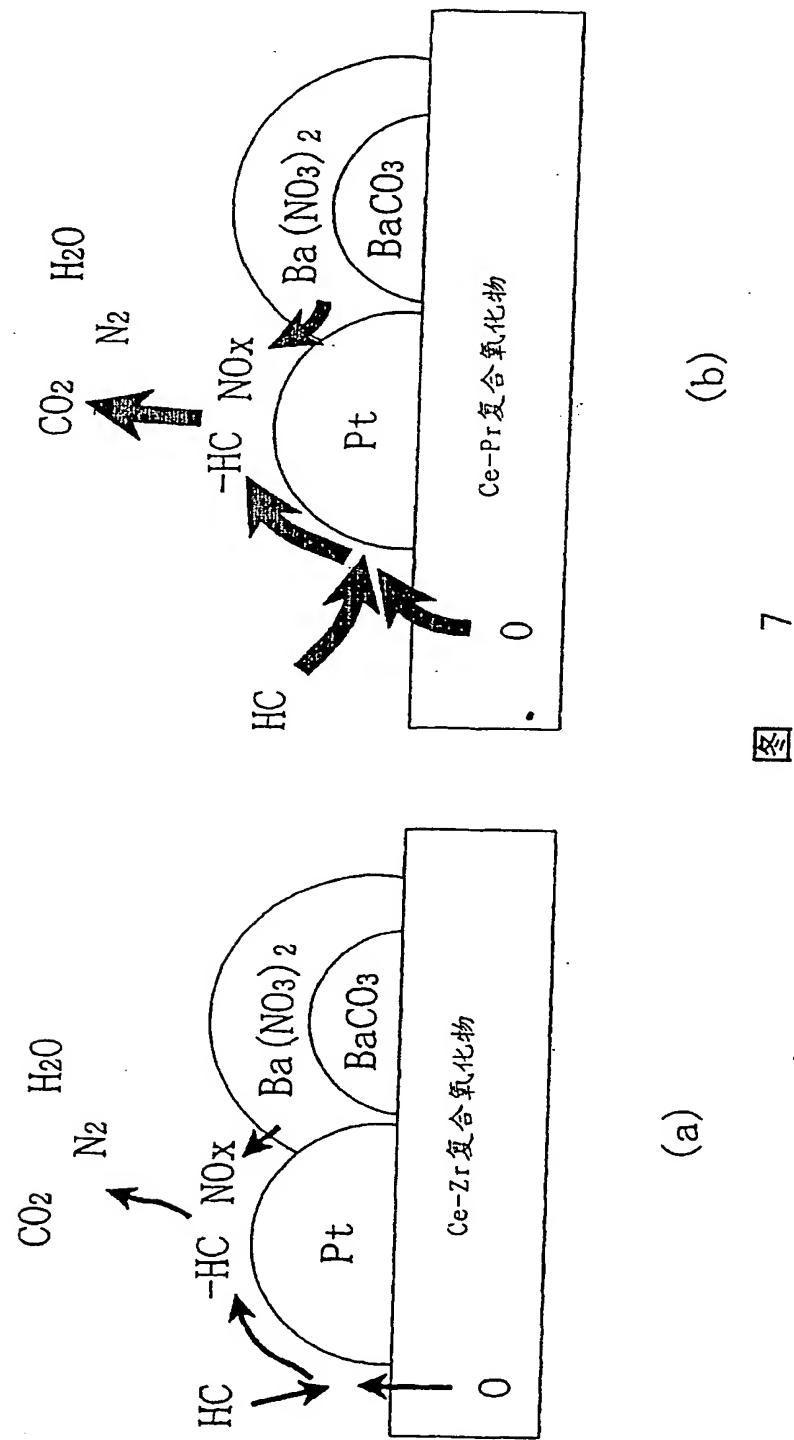


图 5





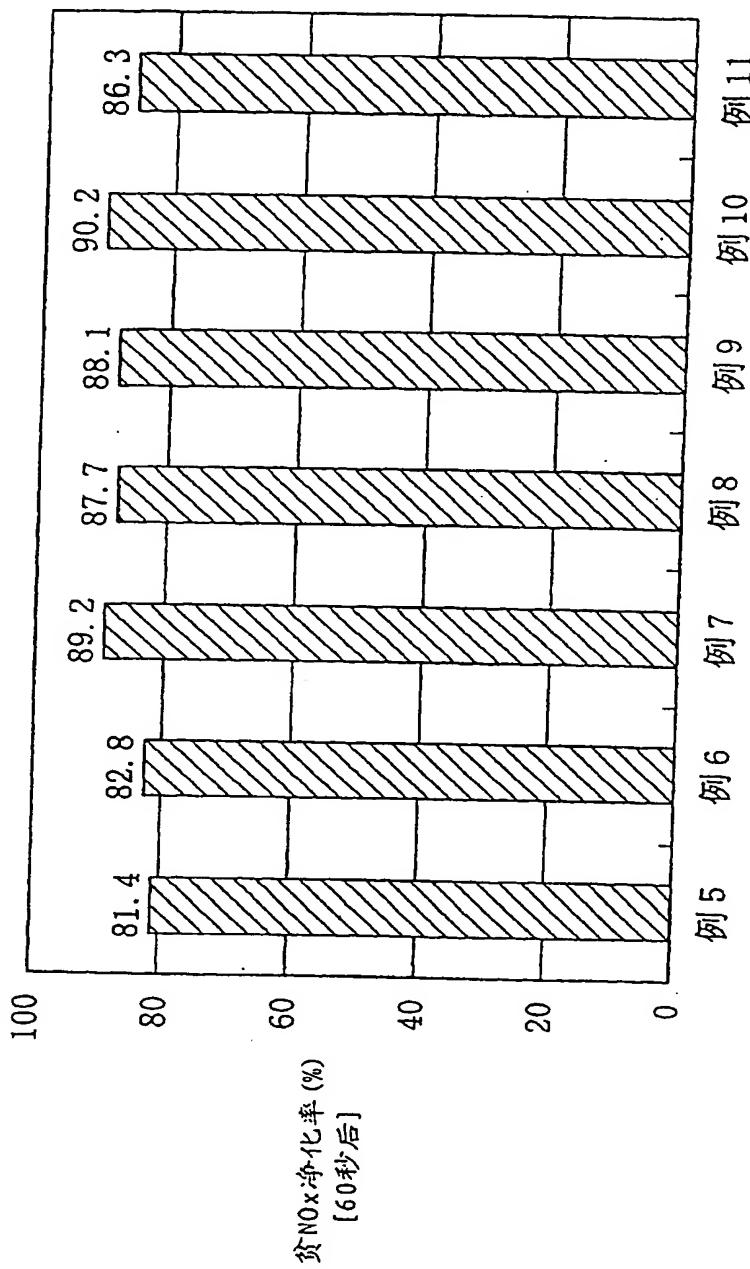
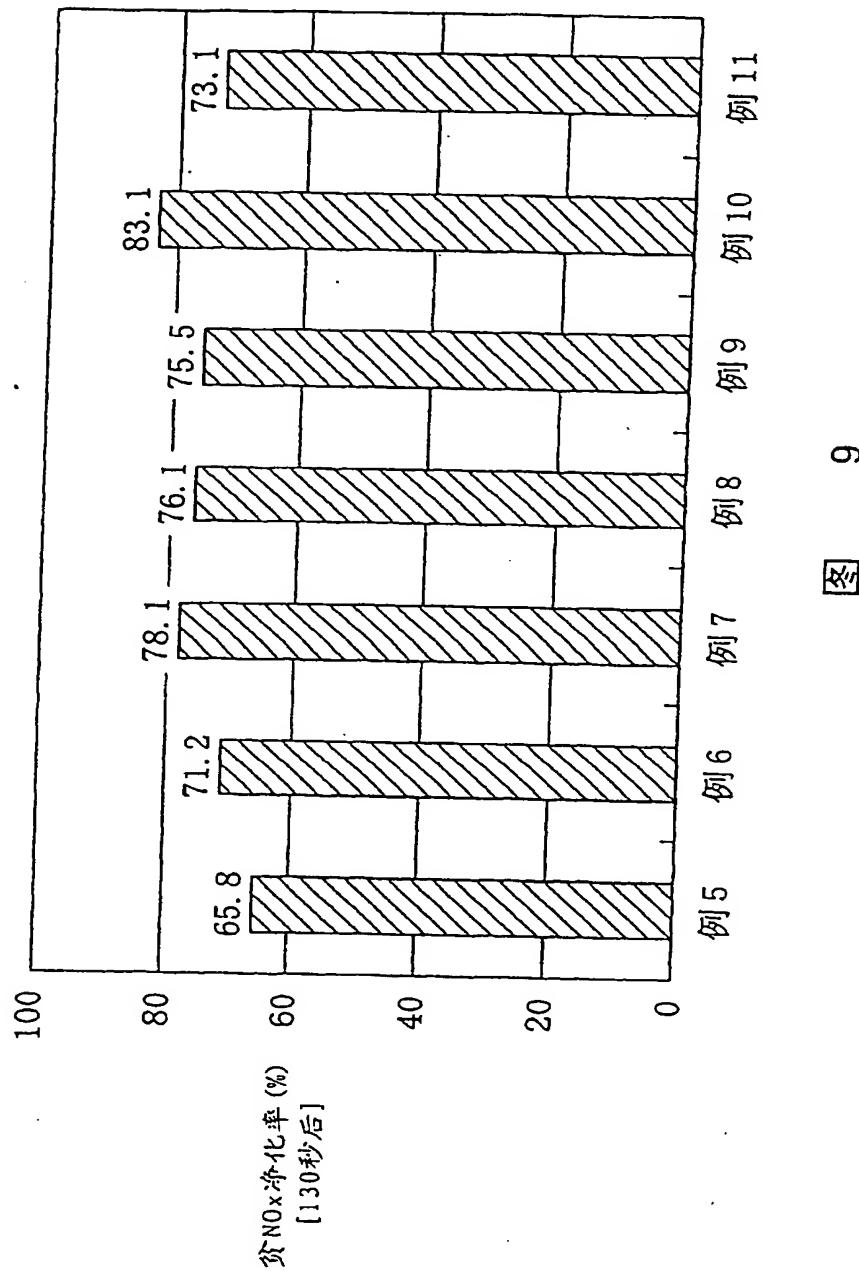


图 8



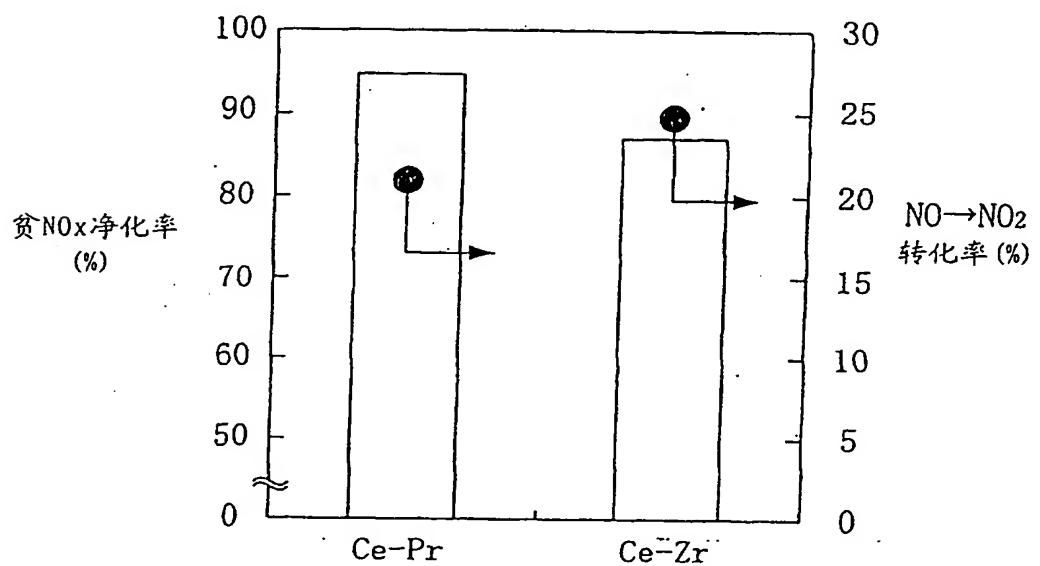


图 10

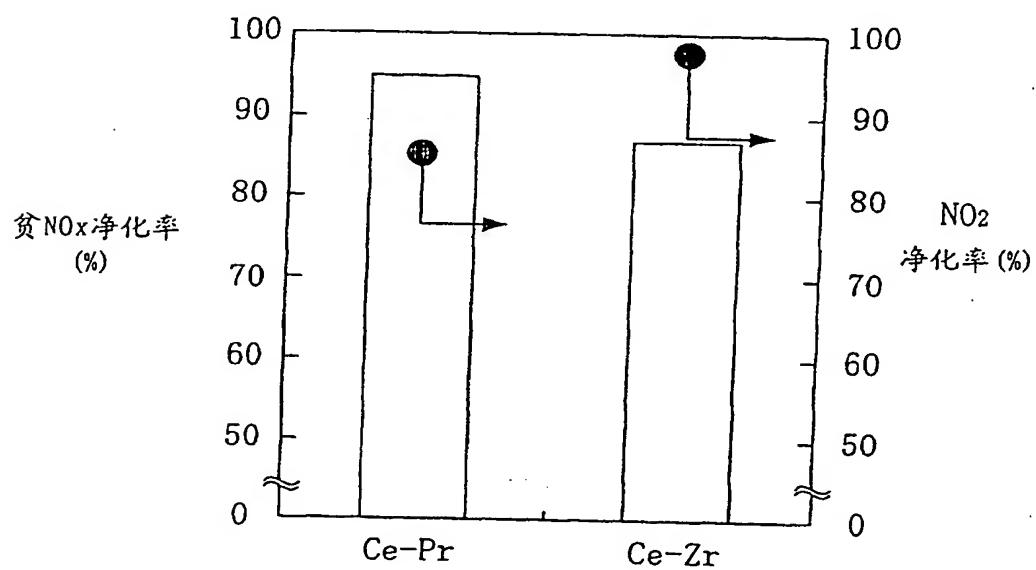


图 11

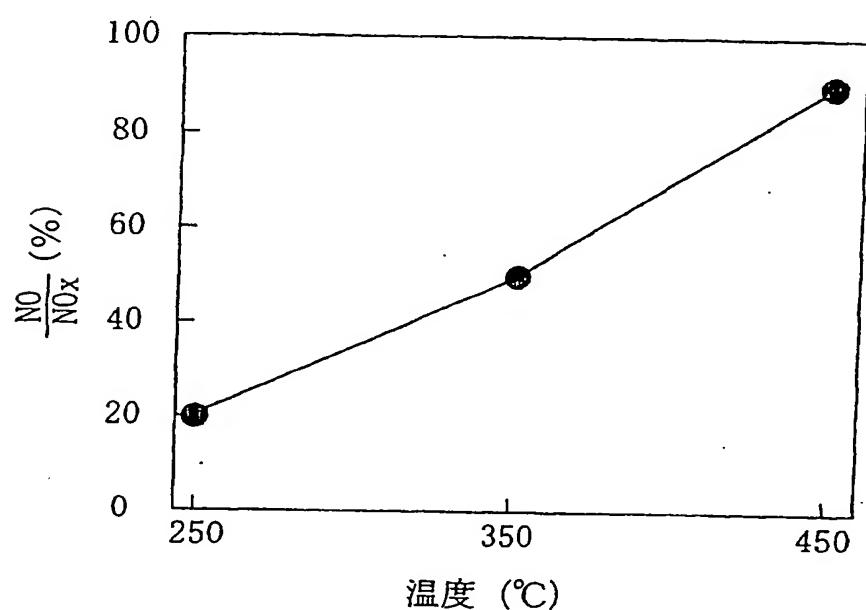


图 12

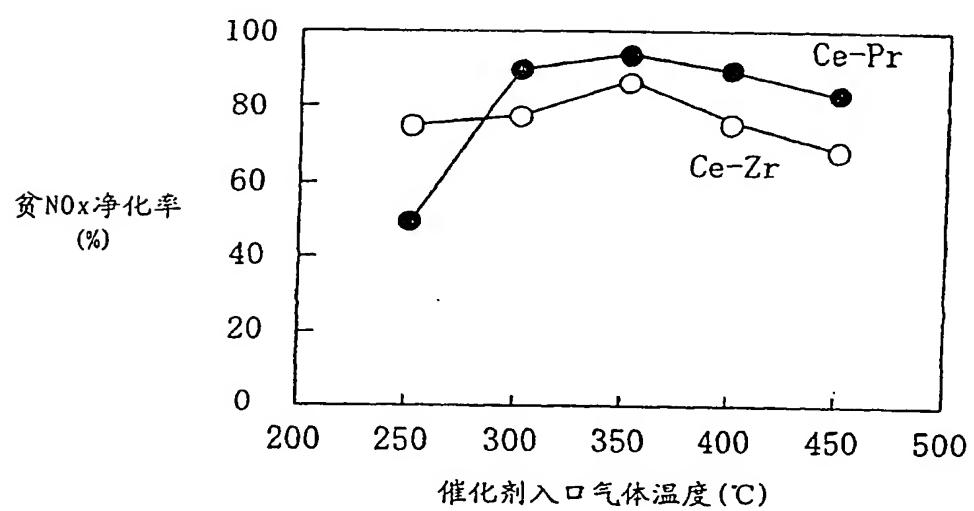


图 13

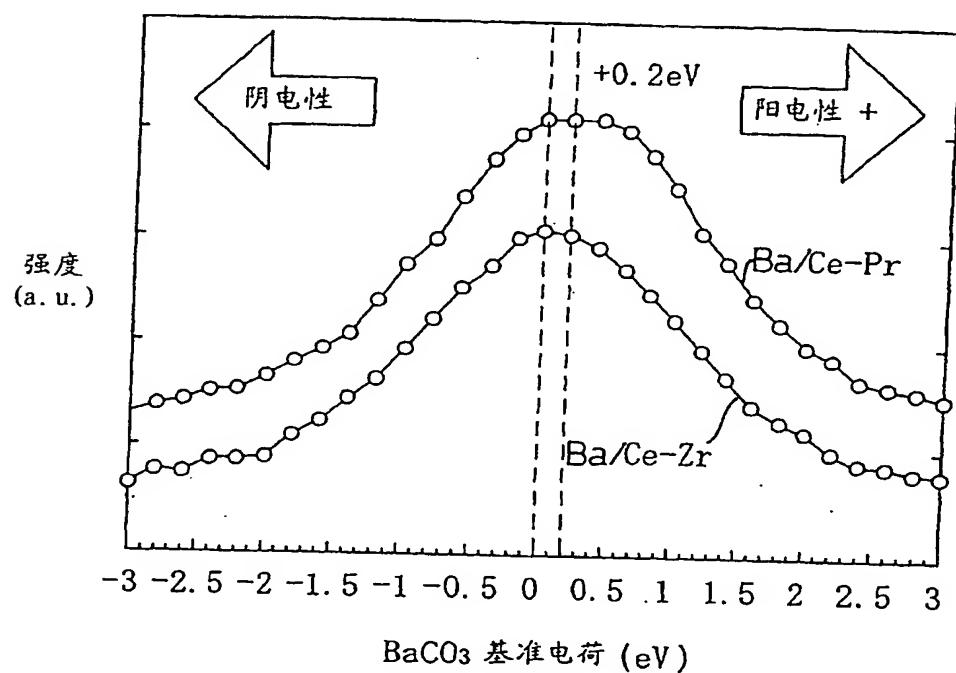


图 14

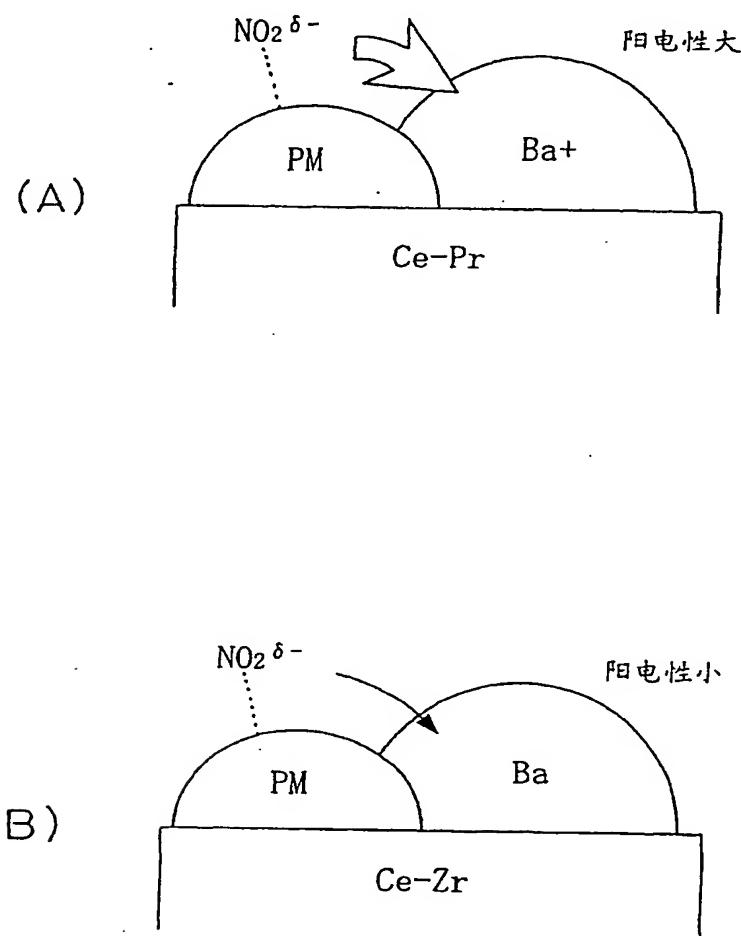


图 15

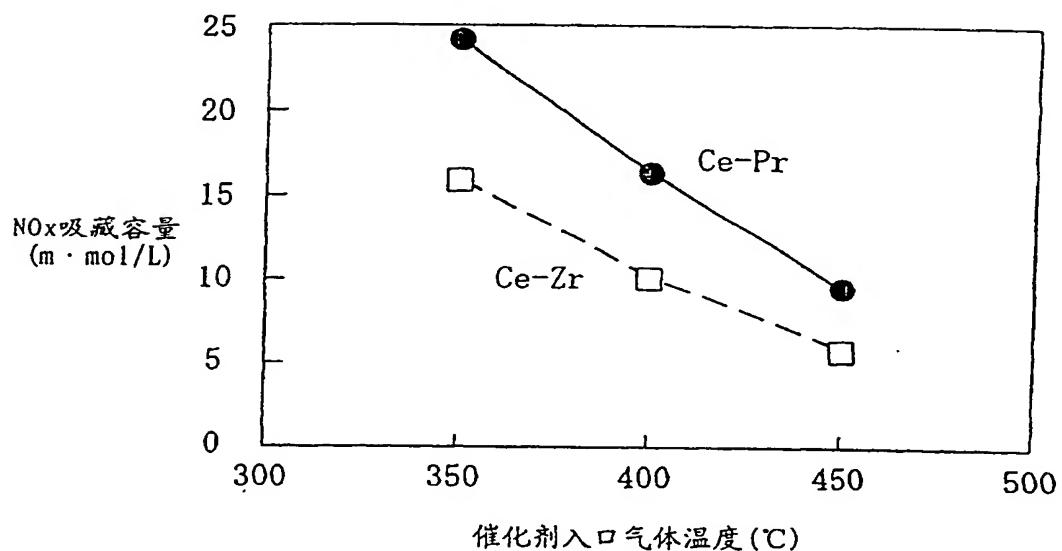


图 16